

ИНФИЛЬТРАЦИЯ ИНТЕРКУМУЛУСНОГО РАСПЛАВА КАК МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА СУЛЬФИДНОГО ВЕЩЕСТВА (НА ПРИМЕРЕ МАЛОСУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БУРАКОВСКО-АГАНОЗЕРСКОГО ПЛУТОНА)

© 2021 г. Г. С. Николаев*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

**e-mail: gsnikolaev@rambler.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 22.10.2020 г.

Предложен механизм переноса сульфидного вещества, связанный растворением и последующим переотложением под воздействием восходящего потока инфильтрующегося интеркумулусного расплава при компактизации кумулатов стратиформных плутонов. Проявления этого процесса установлены в Бураковско-Аганозёрском интрузиве. На основе анализа данных по содержанию меди в породах плутона (более 10000 проб из 160 скважин) установлено два типа распределения малосульфидной минерализации. Разрезы первого типа характеризуются минерализацией всей мощности нижней пачки двупироксеновых кумулатов и практически отсутствием сульфидов в вышележащих толщах. Второй тип – медная минерализация приурочена к верхней части нижней пачки двупироксеновых кумулатов, а выше по разрезу среди пород зоны двупироксен-плагиоклазовых кумулатов наблюдаются интенсивно минерализованные интервалы. Проведен физико-химический анализ в рамках теории кислотно-основного взаимодействия Коржинского и численное моделирование влияния петрогенных компонентов расплава на растворимость сульфидной фазы. Показана важная роль кальция и магния в процессе ликвации/растворения сульфидов. Предложена модель формирования малосульфидной минерализации плутона: появление на ликвидусе клинопироксена привело к сульфидной ликвации и формированию разрезов первого типа; процессы инфильтрации интеркумулусного расплава при компактизации кумулятивных толщ привели к растворению и переносу на сотни метров вверх сульфидного вещества, с формированием разрезов второго типа.

Ключевые слова: стратиформный интрузив, малосульфидная минерализация, распределение меди, магматический метасоматоз, фильтр-прессинг, компактизация кумулатов, ликвация, кислотно-основное взаимодействие, СОМАГМАТ

DOI: 10.31857/S0016752521050058

ВВЕДЕНИЕ

Существующие модели образования и миграции сульфидной жидкости в стратиформных расчлененных интрузивах можно разделить на три группы. Первая, ортомагматическая, объединяет гипотезы, которые отводят определяющую роль собственно магматическим процессам: внедрению (Maier et al., 2001; Спиридонов, 2010), отделению сульфидной фазы от силикатного расплава и кумулятивному оседанию (Naldrett, 2004) с последующим просачиванием вниз под действием гравитации (Спиридонов, 2010; Barnes et al., 2017). Вторая группа, флюидно-пневматолитовая, связывает образование сульфидной минерализации с гораздо более поздними этапами становления магматических систем, отдавая предпочтение процессам выноса сульфидного вещества вверх

поднимающейся флюидной или газовой фазой (Boudreau, 2019; Mungall et al., 2015). Несколько особняком в этом ряду находятся модели образования сульфидов в результате сульфуризации магм (Альмухамедов, Медведев, 1977; Маракушев и др., 2003).

Однако за рамками рассмотрения остается посткумулусный этап становления расчлененных интрузивов, связанный с процессами компактизации уже первично стратифицированных толщ магматических кумулатов и сопутствующим ей фильтр-прессингом интеркумулусного расплава. Восходящая инфильтрация этого подвижного и химически активного агента приводит к его последовательному переуравновешиванию с варьирующей по разрезу вмещающей средой. При этом изменяются составы как расплава, так и протоли-

та. Этот процесс, получивший название “магматический метасоматоз” (Irvine, 1980), может обладать большим транспортным потенциалом. Его рудоконтролирующая роль остается явно недооцененной, а геохимические последствия слабо изученными. Аргументы в пользу определяющей роли инфильтрации интеркумуляусного расплава в формировании хромититов были продемонстрированы на примере Бушвельдского комплекса (Николаев и др., 2019, 2020). В данной публикации механизм растворения, переноса и последующего перетложения хромита на геохимическом барьере при инфильтрации интеркумулятивного расплава в процессе компакции кумулатов распространен на сульфидное вещество. На его основе предложена модель образования малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского интрузива. Эта работа является расширенным вариантом того, что было опубликовано в виде тезисов (Николаев, 2020а, 2020б).

СТРОЕНИЕ БУРАКОВСКО-АГАНОЗЕРСКОГО ПЛУТОНА

Раннепротерозойский Бураковско-Аганозерский массив – крупнейший стратиформный плутонический комплекс Евразии. Он расположен в Восточном Прионежье, в пределах Водлозерского блока мезоархейской Карельской гранит-зеленокаменной области. В 1970–1990-х гг. Северо-Западным геофизическим трестом и Карельской геологической экспедицией в пределах плутона проводились интенсивные поисково-разведочные геолого-геофизические работы, сопровождавшиеся колонковым бурением. В результате этих работ был получен основной фактический материал, лежащий в основе современных представлений о строении и рудоносности массива. В числе прочего, в его пределах установлена малосульфидная минерализация и комплекс рассматривается как потенциально платиноносный.

Тектоническими разломами интрузив разбит на три крупных блока с разным уровнем эрозионного среза: северо-восточный Аганозёрский, центральный Шалозёрский и юго-западный Бураковский. Массив отчетливо делится на две части: воронкообразную Аганозерскую и корытообразную Бураковско-Шалозерскую.

В обобщенном разрезе расслоенной серии выделены четыре зоны (снизу вверх): оливиновых, дупироксеновых, дупироксен-плагиоклазовых и титаномагнетит-дупироксен-плагиоклазовых кумулатов (Николаев, Хворов, 2003). Малосульфидная минерализация массива приурочена к породам зон дупироксеновых и дупироксен-плагиоклазовых кумулатов.

Детальная стратификация разрезов скважин и реконструкция структуры геохимического поля

Бураковско-Аганозёрского интрузива проведена (Николаев, Хворов, 2003) с использованием инфорации по содержаниям Ti, Ga, Ni, V, Co, Sc в 10 000 проб из 160 скважин, проанализированных полуколичественным спектральным методом. Этот массив геохимических данных был представлен Карельской геологической экспедицией (2000 г.).

При современном уровне эрозионного среза Аганозёрский блок практически целиком сложен оливиновыми кумулатами. Пироксениты и габброиды составляют чуть более 1% объема и расположены в его центральной части, образуя вытянутое в субмеридиональном направлении мульдообразное тело (рис. 1). Оно формирует собственную замкнутую структуру, которая хорошо проявлена на профильных разрезах. Дупироксеновые кумулаты Бураковско-Шалозерской части массива были вскрыты немногочисленными скважинами на В и ЮВ окраинах Шалозерского блока. В обеих частях массива зона дупироксеновых кумулатов содержит мощный прослой перидотитов, который интерпретируется как результат дополнительного внедрения порции менее фракционированной магмы. Кроме того, в пределах Аганозёрского блока разрез зоны включает пачку лейкогабброидов и анортозитов, которая на рис. 2 показана как пачка с преобладанием дупироксен-плагиоклазовых кумулатов.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПЛУТОНА

Пространственное распределение сульфидной фазы в породах массива может быть охарактеризовано валовым распределением меди, которая практически не входит в состав силикатных минералов. В исследовании использованы данные по содержаниям Cu из вышеупомянутого массива полуколичественных анализов Карельской геологической экспедиции. Минимально определяемое количество меди равно 2.5 ppm. Шаг опробования керна составлял 3–4 м, что компенсировало относительно низкую точность анализа и позволило выявить детальную структуру распределения Cu по частным разрезам, вскрытых скважинами.

В породах массива установлено два типа распределения Cu (рис. 2). Представительный разрез первого типа вскрыт скв. 200 (158 проб): значительные содержания меди приурочены ко всей толще нижней пачки зоны дупироксеновых кумулатов, а выше по разрезу они практически отсутствуют. Второй тип разреза наблюдается в керне скв. 68 (246 проб): медная минерализация приурочена к верхней части нижней пачки зоны дупироксеновых кумулатов, а выше среди пород зоны дупироксен-плагиоклазовых кумулатов



Рис. 1. Геологическое строение Аганозёрского (I) и Шалозёрского (II) блоков Бураковско-Аганозёрского расслоенного плутона (Николаев, Хворов, 2003) и схема расположения скважин; на врезке сверху – центральная часть Аганозёрского блока. Условные обозначения: 1–5 – породы плутона: 1 – краевая группа пород; 2–5 – зоны расслоенной серии: 2 – оливиновых кумулатов; 3 – двупироксеновых кумулатов; 4 – двупироксен-плаггиоклазовых кумулатов; 5 – титаномагнетит-двупироксен-плаггиоклазовых кумулатов; 6–7 – дайковые комплексы: 6 – Коплозёрско-Авдеевский ультраосновных-основных пород; 7 – Пудожгорский габброидный; 8 – вмещающие породы архея – протерозоя; 9 – разрывные нарушения; 10 – скважины и их номера: ромбы – скважины, вскрывшие породы нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов с геохимической структурой медной минерализации первого типа; квадраты – скважины, вскрывшие нижнюю пачку с геохимической структурой второго типа; незаполненные кружки – скважины, вскрывшие только породы двупироксен-плаггиоклазовых кумулатов с медной минерализацией второго типа; заполненные кружки – прочие скважины.

наблюдаются пики, кратно превосходящие содержания Cu, наблюдающиеся в двупироксеновых кумулатах.

Важно отметить, что скв. 68 пройдена вблизи осевой части габброидного мульдобразного тела, где разрезы характеризуются максимальными мощностями. Скв. 200 вскрыла породы западного

крыла мульдобразной структуры, для которой характерны разрезы сокращенной мощности. Это наглядно демонстрирует рис. 2, где мощность разреза зоны двупироксеновых кумулатов скв. 200 практически вдвое меньше аналогичного интервала скв. 68. Распространив эту пропорцию на зону двупироксен-плаггиоклазовых кумулатов, ин-

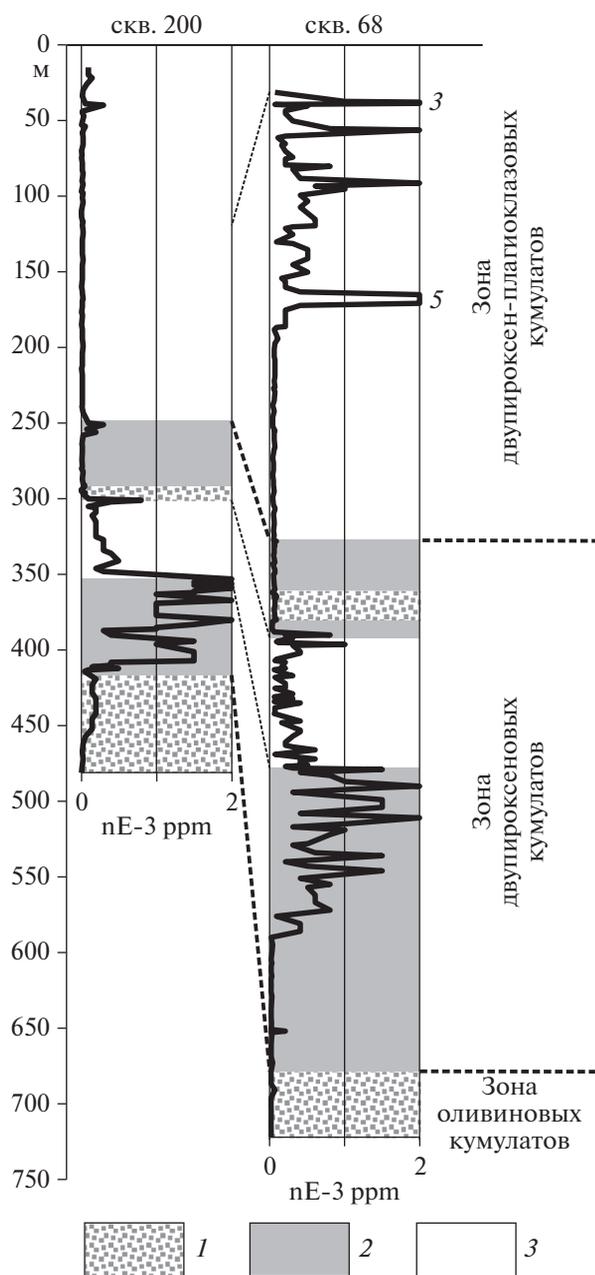


Рис. 2. Вариации содержаний меди в породах центральной части Аганозёрского блока. Значения пиков, выходящих за пределы графика, обозначены цифрами. Пунктирными линиями сопоставлены соответствующие интервалы разреза. Условные обозначения: 1 – участки с преобладанием оливиновых кумулатов, 2 – участки с преобладанием двупироксеновых кумулатов, 3 – участки с преобладанием двупироксен-плагноклазовых кумулатов.

тервалу 31–665 м скважины 68 соответствует интервал 119–419 м в скв. 200. Рассчитанные для этих интервалов средневзвешенные содержания

меди $\left(\frac{\sum \Delta h_i C_i^{\text{Cu}}}{\sum \Delta h_i} \right)$ составляют 328 и 325 ppm для скважин 68 (233 пробы) и 200 (108 проб) соответ-

ственно. Различия полученных оценок не превосходят 1 отн. %, т.е. удельное содержание меди в обоих разрезах практически идентично. Это позволяет утверждать, что дополнительный привнос меди отсутствовал, а различия в распределении минерализации определялись ее перераспределением.

Кроме того, наблюдается определенная закономерность в распространении разрезов двух установленных типов по площади массива (рис. 1). Разрезы первого типа вскрыты скважинами на В и ЮВ окраине Бураковско-Шалозерской части массива и на западном крыле габброидного тела Аганозерского блока. Разрезы второго типа наблюдаются в скважинах, пройденных в породах, приуроченных к тальвегу поверхности подошвы мульдообразной структуры и ее восточного более пологого крыла.

Предыдущая попытка, преследующая цель реконструировать особенности распределения сульфидной минерализации интрузива, используя тот же массив аналитических данных, была предпринята В.С. Семеновым с соавторами (Семенов и др., 2004). В ее основу был положен метод главных компонент факторного анализа. Используемый этими исследователями “сульфидный” фактор $\text{Cu}_{63}\text{Ni}_{16}/\text{Ti}_{19}\text{V}_{18}\text{Mn}_{10}$ объединяет в себе сульфидные медь и никель, никель, содержащийся в оливине, некогерентные на данной стадии кристаллизации массива марганец, титан и ванадий. Использование такого показателя, характеризующегося низкой контрастностью, привело к неоправданному расширению сульфидоносных интервалов, что не позволило соотнести их с породами нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов.

ВЛИЯНИЕ ВАРИАЦИЙ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВА НА РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНОЙ ФАЗЫ

Анализ влияния композиционных факторов на насыщение расплава сульфидной фазой необходимо для выявления процессов, которые через изменение состава интеркумулясного расплава контролируют ликвацию (и тем самым отложение/перенос) и растворение (перенос) сульфидного вещества.

Под растворимостью сульфидной фазы в данной статье подразумевается концентрация серы в силикатном расплаве (SCSS – Sulfur Concentration at Sulfide Saturation), который находится в равновесии с ликвирующим сульфидным пирротиноподобным расплавом, т.е. максимальная концентрация сульфида в расплаве при определенных T – P – f_{O_2} условиях. В силу достаточно восстановительных условий характерных для становления стратиформных мафит-ультрамафито-

вых плутонов существованием других форм серы можно пренебречь.

С формально термодинамической точки зрения причиной ликвационного расщепления расплава является положительное отклонение от идеальности его мольного \bar{G} потенциала (Жариков, 2005), который может быть выражен уравнением:

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + \bar{G}^{MIX} + \bar{G}^{EX} = \\ = \sum_i \mu_i^0 X_i + RT \sum_i X_i \ln X_i + RT \sum_i X_i \ln \gamma_i,$$

где $\bar{G}^0 = \sum_i \mu_i^0 X_i$ – свободная энергия механической смеси чистых компонентов расплава, $\bar{G}^{MIX} = RT \sum_i X_i \ln X_i$ – свободная энергия смешения идеального раствора, $\bar{G}^{EX} = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i$ – избыточная свободная энергия, учитывающая взаимодействие компонентов расплава и определяющая его отклонение от идеальности. В большинстве случаев значения коэффициентов активности компонентов γ_i меньше единицы, поэтому добавка \bar{G}^{EX} к величине мольного потенциала будет его уменьшать. В случае существования в композиционном континууме некоторой локальной области, характеризующейся даже незначительно более высокими значениями коэффициента активности γ_i хотя бы одного из компонентов, функция \bar{G}^{EX} в этой области будет характеризоваться локальным положительным экстремумом. Это повлечет возникновение соответствующего экстремума у суммарной функции \bar{G} , который и будет определять энергетическую предпочтительность ликвации в этой области составов.

Таким образом, при постоянстве валового состава системы уменьшение коэффициента активности иона S^{2-} будет приводить к увеличению растворимости сульфидного вещества в расплаве и подавлению ликвации, а его повышение будет способствовать понижению растворимости, и по достижению им некоторого значения – появлению сульфидной ликвации.

Со времени экспериментальной работы Д. Хогтона, П. Рёдера и Б. Скиннера (Naughton et al., 1974) в петрологии общепризнано (Baker, Moretti, 2011; Ariskin et al., 2013), что главным композиционным фактором, влияющим на растворимость сульфида, является концентрация железа в расплаве. Д. Хотон с соавторами также указывали, что кремнезем и глинозем демонстрируют отрицательные корреляции с SCSS. В то же время они утверждали, что CaO, MgO, Na₂O и K₂O показывают слишком слабые, чтобы быть определяющими, корреляции с растворимостью серы: первая пара характеризуется слабо положительными, а последняя – слабо отрицательными коэффициента-

ми. TiO₂ по этим данным демонстрирует сильную положительную корреляцию, почти совпадающую с FeO по своему влиянию.

Поскольку крупные расслоенные плутоны имеют долгую термическую историю смены ряда стадий (кумулятивной, посткумулятивной, флюидно-метасоматической), наблюдаемая в природе картина – результат сложного наложения ряда сингенетических и эпигенетических процессов, которые могут исказить, а, в пределе, полностью стирать результаты предыдущих стадий. Поэтому, для правильного планирования численного эксперимента полезно провести качественный физико-химический анализ экспериментальной и теоретической информации на соответствие фундаментальному принципу кислотно-основного взаимодействия (Коржинский, 1959).

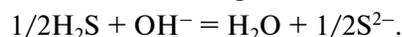
Анализ в рамках принципа кислотно-основного взаимодействия

К описанию кислотно-основного взаимодействия в силикатных расплавах существует два подхода. Первый классический, предложенный Д.С. Коржинским, исходит из существенно кислородной основы силикатных расплавов и определяет кислотно-основные свойства компонентов характером и энергией связи с кислородом, а показателем основных свойств расплавов является химическая активность отрицательно заряженного иона кислорода. Альтернативный подход был предложен А.А. Маракушевым, который распространил на магмы формалистику описания кислотно-основного взаимодействия в водных растворах, резонно полагая, что во всех природных расплавах содержится вода. При всей условности и грубости первого приближения этот подход позволяет эффективно оценить взаимное влияние компонентов.

В качестве показателя основности компонента вслед за А.А. Маракушевым (Маракушев, 1979) принят показатель сродства к протону, т.е. свободная энергия реакции гидратации компонента ΔG_T° в расчете на один протон. Общий вид этих реакций может быть представлен выражением:



В основе характеристики кислотности бескислородных соединений лежит реакция типа:



Для расчетов основности привлекались стандартные термодинамические справочные данные (Наумов и др., 1971). Отсутствующие данные по величинам свободной энергии образования высокозаряженных простых катионов в водных растворах (Si⁴⁺, Ti⁴⁺, P⁵⁺) были получены путем экстраполяции данных по гидратным ионам $M(OH)_m^{\pm}$ (Маракушев, 1979), что резко снижает их надежность. Для линейной экстраполяции величины ΔG_T° в

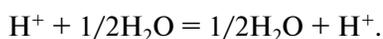
Таблица 1. Свободные энергии (ΔG_T°) и энтальпии (ΔH_{298}°) реакций гидратации, характеризующие кислотно-основные свойства компонентов

Реакция	ΔH_T° , ккал/моль	ΔG_T° , ккал/моль				
		298 К	600 К	900 К	1200 К	1500 К
$\frac{1}{4} \text{Si}^{4+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{H}^+$	-3.360	-2.277	-1.2	-0.1	1.0	2.1
$\frac{1}{4} \text{Ti}^{4+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{4} \text{TiO}_2 + \text{H}^+$	-3.192	-2.097	-1.0	0.1	1.2	2.3
$\frac{1}{2} \text{Al}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	4.365	3.325	2.3	1.2	0.2	-0.9
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{FeO} + \text{H}^+$	6.798	6.697	6.6	6.5	6.4	6.3
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	0.058	-0.881	-1.8	-2.8	-3.7	-4.7
$\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{MnO} + \text{H}^+$	9.183	11.558	14.0	16.4	18.7	21.1
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{MgO} + \text{H}^+$	12.178	13.679	15.2	16.7	18.2	19.7
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{CaO} + \text{H}^+$	17.853	21.192	24.6	27.9	31.3	34.7
$\text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \text{H}^+$	36.667	44.909	53.3	61.6	69.9	78.1
$\text{K}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{K}_2\text{O} + \text{H}^+$	45.801	56.388	67.1	77.8	88.4	99.1
$\frac{1}{2} \text{P}^{5+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{10} \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}^+$	-4.260	-4.537	-4.8	-5.1	-5.4	-5.7
$\frac{1}{2} \text{Cr}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	0.315	1.364	2.4	3.5	4.5	5.6
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- = \frac{1}{2} \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}}$	3.589	-2.780	-9.2	-15.6	-22.1	-28.5

область высоких температур использовалось уравнение (Маракушев, 1978):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = \\ &= \Delta G_{298}^\circ \left(\frac{T}{298} \right) + \Delta H_{298}^\circ \left(1 - \frac{T}{298} \right), \end{aligned}$$

которое постулирует постоянство энтальпии реакции (ΔH_{298}°) и равенство нулю приращения теплоемкости ($\Delta C_p = 0$). Результаты расчета приведены в табл. 1 и на рис. 3. Полученные величины образуют единую шкалу кислотности-основности для заданной температуры, в которой за ноль принята ΔG_T° формальной реакции гидратации протона:



С повышением температуры у реакций по-разному меняется энергетический эффект и, соответственно, поведение компонентов. Для основных компонентов характерно усиление сродства к протону, и тем большее, чем более основным является компонент. На ΔG_T° амфотерных компонентов температура оказывает слабое влияние. Кислотные компоненты при повышении температуры обнаруживают уменьшение этого показателя, что должно усиливать их кислотные свойства. Увеличение с ростом температуры основности кислотного кремния может быть результатом

как ненадежности исходных термодинамических данных, так и грубости линейной температурной экстраполяции.

Проведенные сугубо приблизительные расчеты позволяют выстроить компоненты расплава в ряд по степени увеличения основных свойств при температуре 1200°C: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$. В этом ряду сера является наиболее кислотным компонентом, поэтому согласно принципу кислотно-основного взаимодействия увеличение концентрации любого из рассмотренных компонентов должно приводить к уменьшению ее активности. За исключением оксидов натрия и калия, общие содержания и вариации которых в расплавах нормальной щелочности незначительны, наиболее основными среди главных породобразующих оксидов являются CaO, MgO и FeO. Увеличение их содержаний в расплаве должно вносить максимальный вклад в понижение активности S^{2-} и тем способствовать увеличению растворимости сульфида.

Численное моделирование растворимости сульфидной фазы

Расчет влияния вариаций петрогенных компонентов на растворимость сульфида в силикатных расплавах базальтовой системы проводилось с помощью программы COMAGMAT-5 (Ariskin et al.,

2018). На данном этапе важно выявить только самые общие зависимости, поэтому сульфидный расплав моделировался как FeS. Эффекты, связанные с присутствием в системе никеля и меди, не учитывались из предположения, что такое упрощение приведет лишь к систематическим сдвигам абсолютных значений модельных результатов, и принципиально не изменит общей картины явления.

Петрогенные компоненты расплава могут быть выражены как в виде оксидов, так и в виде миналов главных породообразующих минералов. Первый вариант удобен в случае выявления общих закономерностей влияния компонентов на SCSS при верификации модели, а также при исследованиях различий растворимости серы для расплавов разной формационной принадлежности. Вторым — более целесообразен для моделирования изменений SCSS в результате эволюции единой магмы в процессе кристаллизации, и в случае ее контаминации вмещающей средой (породы рамы, кристаллические каши застывающих интрузивов), в большинстве случаев состоящей из силикатных породообразующих минералов. При моделировании использовались оба варианта представления компонентов. В первом случае исследовалось влияние окислов, чьи концентрации непосредственно включены в уравнение растворимости FeS (Ariskin et al., 2013): SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O. Во втором — моделировались вариации компонентов в виде миналов: форстеритового ($f_o = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), фаялитового ($f_a = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), энстатитового ($e_n = 2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), ферросилитового ($f_s = 2\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$), диопсидового ($d_i = \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), анортитового ($a_n = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и альбитового ($a_b = 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$).

Выбор базовых расплавов для моделирования остановился на составах SHL и SHL*, которые приведены в табл. 2. Они принадлежат к формации кремнеземистых высокомагнезиальных базальтов (SHMB), характерной для палеопротерозоя (Sun et al., 1989). SHL представляет модельный состав родоначального расплава Бураковско-Аганозёрского плутона. Он был реконструирован методом геохимической термометрии на основе данных по породам краевой группы Шалозёрского блока (Николаев, Арискин, 2005). Ликвидусная температура этого базальтового расплава при

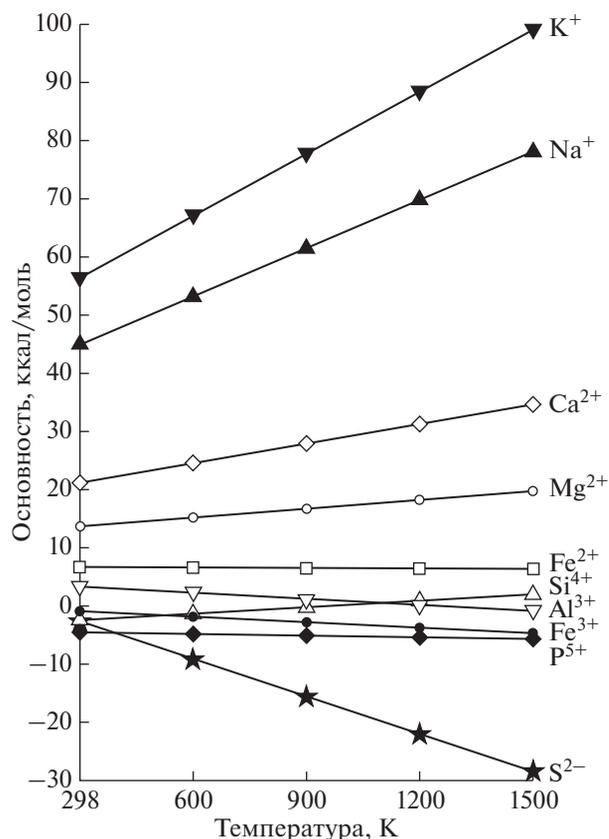


Рис. 3. Вариации показателя сродства к протону петрогенных компонентов в зависимости от температуры.

1 атм. составляет 1285°C, а его ликвидусная фаза — оливин Fo_{87} . Состав SHL* был численно получен из SHL путем модельной кристаллизации на 10 мол. % при 1 атм. до температуры 1197°C и равновесия с составом оливина Fo_{83} , что практически вывело расплав на *Ol-Orx* котектику.

Условия моделирования. Модельные расчеты проводились для сухих условий, давления 1 атм. и окислительно-восстановительного потенциала, соответствующему буферу QFM. Влияние вариаций петрогенных компонентов моделировалось путем последовательного добавления или вычитания рассматриваемого компонента к составу базового расплава. Для сопоставимости оценок влияния компонентов добавлялись и вычитались их эквимольные количества. Для большинства компонентов исследуемый интервал составлял от

Таблица 2. Составы расплава, используемые в модельных расчетах (мас. %)

Состав	$T_{\text{ликв}}$, °C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SHL	1285	54.28	0.77	12.11	9.74	0.16	11.27	9.50	1.67	0.50	0.05
SHL*	1197	55.65	0.85	13.30	9.13	0.15	7.97	10.40	1.83	0.55	0.05

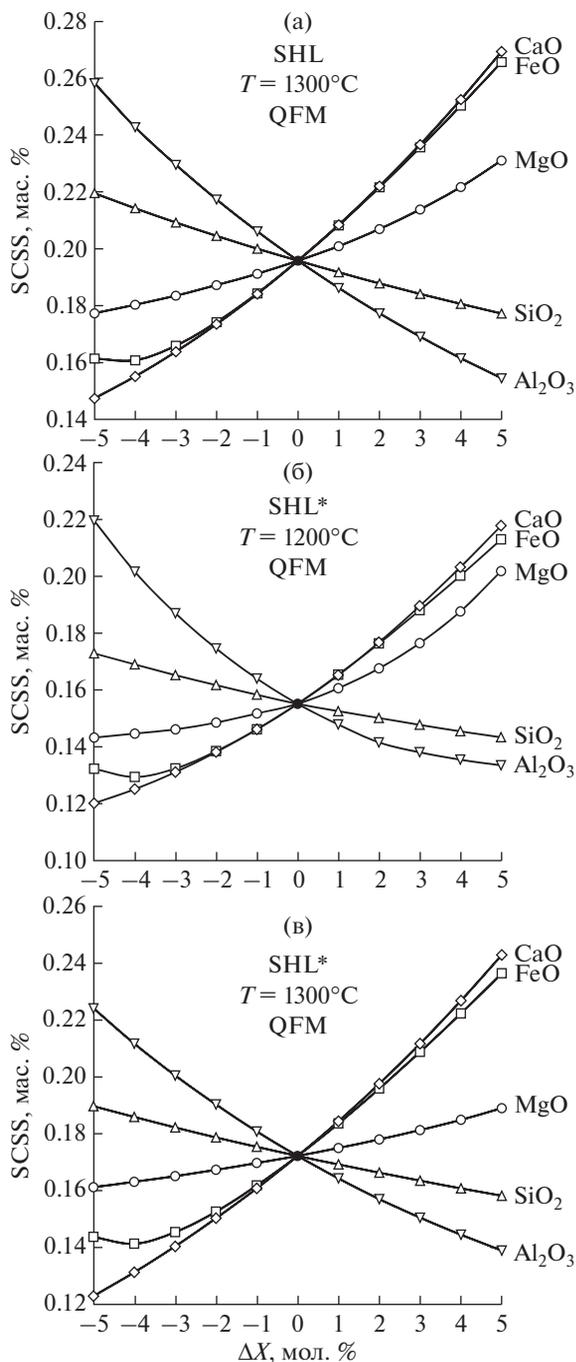


Рис. 4. Модельная зависимость растворимости сульфида в расплаве (SCSS) от вариаций в нем петрогенных окислов. Расчеты проведены для давления 1 атм. и условий буфера QFM для базового расплава: (а) – SHL при 1300°C; (б) – SHL* при 1200°C; (в) – SHL* при 1300°C.

–5 до +5 мол. % с шагом в 1 мол. %, и только для натрия, калия и титана шаг составлял 0.1 мол. % на интервале от –0.5 до +0.5 мол. % в силу их малых содержаний и незначительных вариаций в ультрамафит-мафитовых породах нормальной щелочности.

Для того, чтобы исключить влияние температурного фактора на результаты расчетов, они проводились для каждого состава при постоянной температуре несколько выше ликвидуса: для SHL – 1300°C, для SHL* – 1200°C. Кроме того, для корректного сопоставления растворимости сульфида в расплавах SHL и SHL* была рассчитана мало реализуемая в природе гипотетическая ситуация перегретого расплава SHL* при 1300°C.

Результаты расчетов представлены на графиках зависимости концентрации серы в силикатном расплаве (SCSS) в зависимости от вариаций петрогенного компонента расплава, выраженного в виде разницы между текущей концентрацией и концентрацией в базовом расплаве (рис. 4 и 5). В силу своей химической близости, все модельные составы обнаруживают сходные тенденции.

Влияние компонентов, представленных в виде окислов, демонстрируют диаграммы приведенные на рис. 4. Увеличение концентраций CaO, FeO и MgO способствуют росту растворимости сульфида в расплаве, в то время как SiO₂ и Al₂O₃ демонстрируют обратный эффект. Установленные зависимости характеризуются нелинейными графиками. В рассматриваемом интервале почти все они монотонны. Исключение составляет железо, на графике которого наблюдается экстремум, соответствующий его содержанию в 5–5.5 мас. %. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными калибровочной выборки модели (Ariskin et al., 2013). Натрий, калий и титан в пределах исследованного интервала оказывают очень слабое отрицательное влияние на SCSS (в пределах 10^{–3}–10^{–4} долей процента), и не показаны на графиках. Например, для состава SHL* добавление и вычитание 0.5 мол. % компонента приводит к следующим вариациям SCSS: для Na₂O значения составляют 0.1557 и 0.1578 мас. %; для K₂O – 0.1552 и 0.1576; для TiO₂ – 0.1557 и 0.1560. Анализ рис. 4 показывает, что главным композиционным фактором, влияющим на увеличение растворимости серы в расплаве, является CaO, который по степени воздействия незначительно превосходит эквивалентные количества FeO.

Состав SHL* отличается от SHL значительным (3.3 мас. %) уменьшением концентрации окиси магния, небольшим (0.6 мас. %) снижением содержания оксида железа, но возросшими в пределах 1–1.5 мас. % концентрациями окислов кальция, алюминия и кремния. Сравнение диаграмм рис. 4а и 4в ожидаемо показывает сильное относительное понижение влияния магния и незначительное железа в соответствии с изменением пропорций химических компонентов. Сравнение диаграмм на рис. 4б и 4в показывает воздействие температуры на способность компонентов изменять растворимость сульфида в расплаве. Отчетливо видно, что при понижении температуры

происходит относительное увеличение влияния магния и уменьшение влияния алюминия.

Влияние компонентов, представленных в форме миналов, демонстрируют диаграммы на рис. 5. В целом графики выглядят более линейно, по сравнению с приведенными на рис. 4. Добавление в состав расплава любого из рассматриваемых миналов кроме *ab* вызывает повышение растворимости сульфида, вычитание их из состава расплава приводит к обратному эффекту. По мере увеличения степени своего влияния на SCSS миналы образуют ряд: *an* → *en* → *di* → *fo* → *fs* → *fa*. Увеличение содержания миналов темнокветных минералов в расплаве может происходить при его взаимодействии с вмещающей средой. Уменьшение — за счет кристаллизации соответствующей фазы при понижении температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Генетическая модель малосульфидной минерализации массива

Учитывая вышеизложенное, модель образования малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского плутона может быть представлена следующим образом. На кумулятивной стадии становления плутона появление в кристаллизационной последовательности авгита понижает концентрацию CaO в расплаве, что приводит к ликвации сульфидной фазы. В результате образуется распределение сульфидов, характерное для разрезв первого типа.

На посткумулясной стадии в результате фильтр-прессинга толщ магматических кумулятов восходящий поток инфильтрующегося интеркумулясного расплава формирует распределение сульфидов, характерное для разрезв второго типа. Поступающий из оливиновых кумулятов более магнезиальный (и, возможно, более горячий) расплав недосыщен относительно сульфидной фазы. Происходит растворение сульфидов. Контакт расплава с дупироксеновыми кумулятами приведёт к изменению в нем коэффициента активности кальция и увеличению содержания CaO. Это еще больше увеличит транспортные возможности расплава. Сброс растворенного сульфидного вещества в вышележащих толщах должен происходить на геохимических или термических барьерах, изменяющих состав расплава в пользу устойчивости ликвации. Судя по исследованному частным разрезам Аганозёрского блока, вскрытых скважинами, масштабы переноса сульфидного вещества могут составлять сотни метров вверх по разрезу расслоенной толщи (рис. 2).

Характерно, что именно в центральной части Аганозёрской мильдообразной структуры установлены породы с признаками аллохимического посткумулясного преобразования, которые не из-

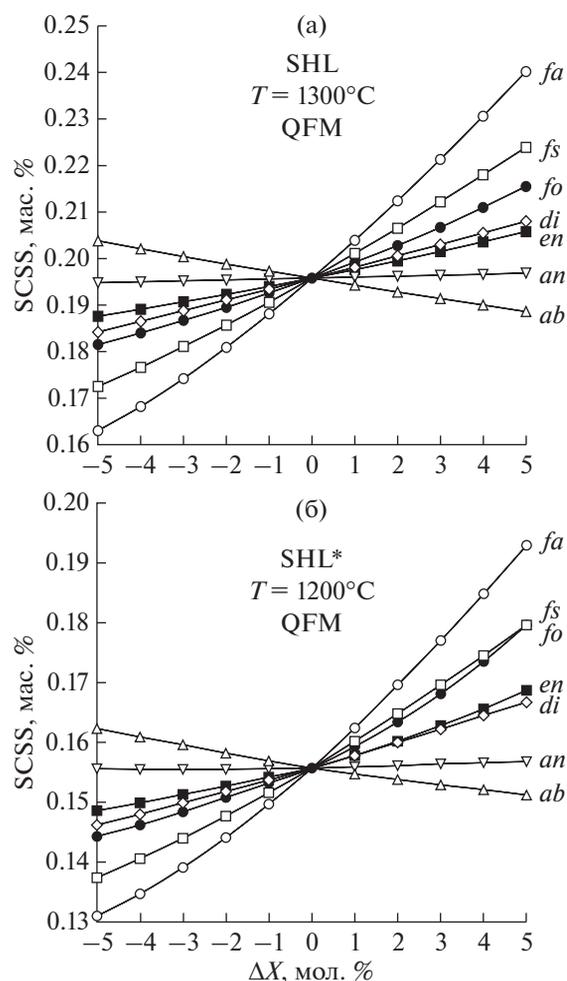


Рис. 5. Модельные изменения концентрации серы при насыщении сульфидом (SCSS) в зависимости от вариаций петрогенных компонентов расплава в виде миналов породообразующих минералов. Расчеты проведены для условий буфера QFM и 1 атм. В качестве базового использован расплав: (а) — SHL при 1300°C; (б) — SHL* при 1200°C.

вестны в породах Бураковско-Шалозерской части плутона. Такие породы логично связывать с рассматриваемыми инфильтрационными процессами, которые более вероятны в центральных частях плутона, имеющих более продолжительную термическую историю, чем на его периферии. Из наиболее ярких проявлений этого процесса следует упомянуть: а) установленное Е.В. Шарковым интенсивное замещение перидотитовых кумулятов клинопироксенитами с образованием пятнистых пород с реликтовыми участками перидотитов (Шарков и др., 1995; Sharkov et al., 1995); б) мономинеральные крупнозернистые (3–5 мм) клинопироксениты с характерными структурами с зубчатыми взаимными прорастаниями (Берковский и др., 2000); в) установленный в скв. 68, но не получивший интерпретации, 80-метровый интервал, характеризующийся увеличени-

ем кальциевости плагиоклаза вверх по разрезу (Берковский и др., 2000).

О роли железа, магния и кальция в процессе сульфидной ликвации

Анализ влияния компонентов расплава на SCSS как с позиций принципа кислотно-основного взаимодействия, так и последующее численное моделирование, показали, что вариации Fe, Mg и Ca в базальтовых расплавах оказывают сопоставимое воздействие. Общепринятая точка зрения о ведущей роли железа в обеспечении сульфидной емкости расплава (Baker, Moretti, 2011; Ariskin et al., 2013) основана на экспериментах с относительно железистыми системами MORB. Предлежащие модельные расчеты для систем SHMB показывают ведущую роль кальция, которая хорошо согласуется с природными наблюдениями. Кристаллизация оливина приводит к увеличению концентраций железа и кальция в расплаве, и, соответственно, ведет к росту их вклада в изменение величины SCSS и уменьшению относительного вклада магния. Логично предположить, что относительный вклад компонентов в изменение SCSS меняется в зависимости от состава системы. Для корректного обоснования этой гипотезы необходимы дальнейшие систематические модельные расчеты для разных составов базальтовой системы с последующим экспериментальным подтверждением.

Проведенное моделирование обнаруживает еще одно важное следствие. В рассматриваемой триаде основных компонентов композиционными триггерами ликвации чаще всего могут служить Mg и Ca, так как концентрации этих компонентов в расплаве уменьшаются в ходе магматического процесса: Mg – в силу общего тренда магматической эволюции темноцветных минералов, а Ca – в результате массовой кристаллизации клинопироксена при его появлении на ликвидусе. Уменьшение содержания железа в расплаве может происходить только в случае массовой кристаллизации железосодержащих рудных фаз, что чаще всего происходит на поздних стадиях кристаллизации базальтовых систем.

О барьерах, вызывающих ликвационное осаждение растворенных сульфидов

Следуя этой же логике, геохимическими барьерами, при инфильтрации через которые, в расплаве будет понижаться растворимость сульфидов, должны быть прослойки, обогащенные плагиоклазовой компонентой. Это подтверждается природными наблюдениями положения сульфидной минерализации в плагиоклазсодержащих породах (рис. 2). Но, по-видимому, эффективность подобных композиционных барьеров не

велика, и главную роль будет играть температурный фактор. Так в пачке лейкогабброидов и анартозитов, которая непосредственно перекрывает сульфидоносную пачку дупироксеновых кумулатов, установлены невысокие концентрации меди и, соответственно, содержащих ее сульфидов. Тогда как значительная сульфидная минерализация появляется в разрезе 200 м выше подошвы зоны дупироксен-плагиоклазовых кумулатов.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый механизм переноса сульфидного вещества, связанный растворением и последующим переотложением под воздействием восходящего потока инфильтрующегося интеркумулусного расплава при компактизации кумулатов стратиформных плутонов.
2. Проявление этого процесса – перераспределение вверх по разрезу малосульфидной минерализации установлено в породах Бураковско-Аганозёрского интрузива. Масштаб этого явления оценен в сотни метров.
3. Проведен физико-химический анализ влияния петрогенных компонентов расплава на растворимость сульфидной фазы в рамках теории кислотно-основного взаимодействия Коржинского и численное моделирование SCSS в родоначальном и производном расплавах интрузива. Показана важная роль кальция и магния в процессе ликвации/растворения сульфидной фазы.
4. Сформулирована новая генетическая модель образования малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского плутона.

Автор благодарен О.И. Яковлеву (ГЕОХИ РАН) за обсуждение материалов, советы и поддержку.

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Альмухамедов А.И., Медведев А.А. (1977) Сульфуризация – один из возможных механизмов формирования сульфидных медно-никелевых месторождений. *ДАН СССР*. **236**(4), 965-968.
- Берковский А.Н., Семенов В.С., Корнеев С.И., Яковлева О.А., Беляцкий Б.В., Гриневич Н.Г. (2000) Строение Бураковско-Аганозёрского расслоенного комплекса, петрологические выводы. *Петрология*. **8**(6), 650-672.
- Жариков В.А. (2005) Основы физической геохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та / Наука, 654 с.
- Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. *ДАН СССР*. **128**(2), 383-386.
- Маракушев А.А. (1978) Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов // *В кн. Очерки физико-химической петрологии, вып. VII, отв. ред.: Жариков В.А., Федькин В.В.*, М.: Наука, 41-82.

- Маракушев А.А. (1979) Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты) // М.: Наука, 262 с.
- Маракушев А.А., Панях Н.А., Зотов И.А. (2003) Петрологическая модель формирования норильских медно-никелевых месторождений. *Петрология*. **11**(5), 524-544.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 240 с.
- Николаев Г.С. (2020а) Инфильтрация интеркумулятивного расплава как возможный механизм переноса сульфидного вещества. *Двадцать первая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле" Москва, 21–23 сентября, Борок, 25 сентября 2020 г., Материалы конференции*. М.: ИГЕМ РАН, 187-190, ISBN 978-5-88918-059-3.
- Николаев Г.С. (2020б) Инфильтрация интеркумулятивного расплава как механизм переноса сульфидного вещества. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020)*, М.: ГЕОХИ РАН, 86-89, ISBN 978-5-905049-24-8.
- Николаев Г.С., Арискин А.А. (2005) Бураковско-Аганозерский расслоенный массив Заонежья: II. Структура краевой группы и оценка состава родоначальной магмы методом геохимической термометрии. *Геохимия*. (7), 712-732.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A. (2005) Burakovo–Aganozero Layered Massif in the Trans-Onega Area: II. Structure of the Marginal Series and the Estimation of the Parental Magma Composition by Geochemical Thermometry Techniques. *Geochem. Int.* **43**(7), 646-665.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2020) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид–расплава в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар: III. Влияние петрогенных компонентов расплава на растворимость хромшпинелида и возможный механизм образования хромититов. *Геохимия*. (1), 3-13.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S. (2020) SPINMELT-2.0: Simulation of Spinel–Melt Equilibrium in Basaltic Systems under Pressures up to 15 Kbar: III. The Effects of Major Components in the Melt on the Chrome-Spinel Stability and a Possible Solution of the Problem of Origin of Chromitites. *Geochem. Int.* **58**(1), 1-10.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2019) Численное моделирование влияния петрогенных компонентов на растворимость хромшпинелида в расплаве и возможный механизм образования хромититов. *ДАН*. **487**(1), 76-79.
- Николаев Г.С., Хворов Д.М. (2003) Бураковско-Аганозёрский расслоенный массив Заонежья: I. Геохимическая структура расслоенной серии плутона. *Геохимия*. (8), 847-865.
- Nikolaev G.S., Khvorov D.M. (2003) Burakovo–Aganozero Layered Massif of the Trans-Onega Region: 1. Geochemical Structure of the Layered Series. *Geochem. Int.* **41**(8), 770-786.
- Семенов В.С., Корнеев С.И., Яковлева О.А., Семенов С.В., Кольцов А.Б., Гриневиц Н.Г., Зильберштейн А.Х. (2004) Распределение Fe–Ni–Cu сульфидной минерализации в породах Бураковско-Аганозёрской расслоенной интрузии. *Петрология*. **12**(3), 303-320.
- Спиридонов Э.М. (2010) Рудно-магматические системы Норильского рудного поля. *Геология и геофизика*. (9), 1356-1378.
- Шарков Е.В., Богатиков О.А., Пчелинцева Н.Ф., Коптев-Дворников Е.В., Семенов В.С., Гроховская Т.Л., Николаев Г.С., Чистяков А.В. (1995) Перспективы платиноносности раннепротерозойского Бураковско-го расслоенного интрузива в южной Карелии // *В кн. Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. (Материалы третьего заседания Научно-методического совета по программе "Платина России") Сб. научн. трудов.* – Т. II, Кн. 2. М.: АОЗТ "Геоинформмарк", 10-19.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S. (2013) Modeling Solubility of Fe–Ni Sulfides in Basaltic Magmas: The Effect of Nickel. *Econ. Geology*. **108**, 1983-2003.
- Ariskin A.A., Bychkov K.A., Nikolaev G.S., Barmina G.S. (2018) The COMAGMAT-5: Modeling the Effect of Fe–Ni Sulfide Immiscibility in Crystallizing Magmas and Cumulates. *J. Petrology*. **59**(2), 283-298.
- Baker D.R., Moretti R. (2011) Modeling the Solubility of Sulfur in Magmas: A 50-Year Old Geochemical Challenge. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **73**, 167-213.
- Barnes S.J., Mungall J.E., Le Vaillant M., Godel B., Leshner C.M., Holwell D., Lightfoot P.C., Krivolutskaia N., Wei B. (2017) Sulfide-silicate textures in magmatic Ni–Cu–PGE sulfide ore deposits: disseminated and net-textured ores. *Amer. Mineral.* **102**(3), 473-506.
- Boudreau A. (2019) Hydromagmatic Processes and Platinum-Group Element Deposits in Layered Intrusions. Cambridge: Cambridge University Press, 275 p.
- Irvine T.N. (1980) Infiltration Metasomatism Accumulate Growth and Double-Diffusive Fractional Crystallization in the Muskox Intrusion and Other Layered Intrusions. In: Hargraves, R.B. (ed). *Physics of Magmatic Processes*. Princeton: Princeton University Press, 325-383.
- Haughton D.R., Roeder P.L., Skinner B.J. (1974) Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econ Geology*. **69**, 451-467
- Maier W.D., Li Chusi, de Waal S.A. (2001) Why are there no major Ni–Cu sulfide deposits in large layered mafic-ultramafic intrusions? *Canad. Mineral.* **39**, 547-556.
- Mungall J.E., Brenan J.M., Godel B., Barnes S.J., Gaillard F. (2015) Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles. *Nature Geoscience*. **8**, 216-219.
- Naldrett A.J. (2004) *Magmatic Sulphide Deposits: Geology Geochemistry and Exploration*. N.Y.: Oxford University Press, 728 p.
- Sharkov E.V., Bogatnikov O.A., Grokhovskaya T.L., Chistyakov A.V., Ganin V.A., Grinevich N.G., Snyder G.A., Taylor L.A. (1995) Petrology and Ni–Cu–Cr–PGE mineralization of the largest mafic pluton in Europe: The early Proterozoic Burakovsky layered intrusion, Karelia, Russia. *Intern. Geol. Rev.* **37**, 509-525.
- Sun S.S., Nesbitt R.W., McCulloch M.T. (1989) Geochemistry and petrogenesis of Archaean and Early Proterozoic siliceous high-magnesium basalts. In: A.J. Crawford (Editor), *Boninites and Related Rocks*. Unwin Hyman, London, 148-173.